Fotokatalitičke reakcije

Frano Gršković,5257/BT

Modul: Odabrana poglavlja zelene kemije
Ak. god. 2007./2008.
Koordinator modula: dr. sc. M. Jukić, doc.

Uvod

- najveći ekološki problemi današnjice
  -onečišćenja geo-sustava (zemlje,zraka i vode)
- intenzivno se istražuju načini uklanjanja onečišćivača iz zraka i vode
- jedan od uspješnijih načina je FOTOKATALIZA

Fotokataliza

- "pasivna" kataliza tzv. fotokataliza, odnosno heterogena fotokatalitička razgradnja (UV/katalizator) sa ili bez dodataka oksidacijskih sredstava
- razgradnja tvari adsorbiranih na katalizatoru pod utjecajem solarnog zračenja
- VAŽNO:proces uzrokuje kompletnu mineralizaciju organskih onečišćivača do CO_2 i H_2O bez nastanka opasnih međuprodukata

- kao najčešće oksidacijsko sredstvo rabi se hidroksilni radikal (oksidacijski potencijal 2.8 V)

- oksidira organske molekule do kompletne mineralizacije brzinom od 106-109 dm^3 / mol

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^-_{cb}(TiO_2) + h^+_{vb}(TiO_2)$$

T a b l i c a 2 – *Najčešće metode nastajanja hidroksilnih radikala*

T a b l e 2 – *The most common methods of hydroxyl radicals generation*

Metoda Method	Reakcija Reaction	Svjetlost Light
UV/H_2O_2	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\,OH^{\bullet}$	$\lambda < 310$ nm
UV/O_3	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$ $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\,OH^{\bullet}$	$\lambda < 310$ nm
$UV/H_2O_2/O_3$	$O_3 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow O_2 + OH^{\bullet} + OH_2^{\bullet}$	$\lambda < 310$ nm
UV/TiO_2	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\,(e^- + h^+)$ $TiO_2h^+ + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}_{ad}$	$\lambda < 380$ nm
$UV/H_2O_2/\,TiO_2$	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\,(e^- + h^+)$ $TiO_2h^+ + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}_{ad}$ $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^{\bullet} + OH^-$	$\lambda < 380$ nm
$UV/S_2O_8^{2-}/\,TiO_2$	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\,(e^- + h^+)$ $TiO_2h^+ + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}_{ad}$ $S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{-\bullet} + SO_4^{2-}$	$\lambda < 380$ nm
H_2O_2/Fe^{2+} (Fentonova reakcija) (Fenton-reaction)	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^-$	
$UV/\,H_2O_2/Fe$ (foto Fentonova reakcija) (photo-Fenton reaction)	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^-$ $Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH^{\bullet}$	$\lambda < 580$ nm

Fotokatalitički materijali

- u fotokatalizi može se koristiti širok spektar poluvodiča kao što su: TiO_2, ZnO, MgO, WO_3, Fe_2O_3, CdS

- Idealni fotokatalizator trebao bi zadovoljiti sljedeća svojstva:

1. fotoaktivnost
2. biološka i kemijska inertnost
3. otpornost prema fotokoroziji
4. pogodan za vidljivu i UV svjetlost
5. jeftin
6. izostanak toksičnosti

TiO2

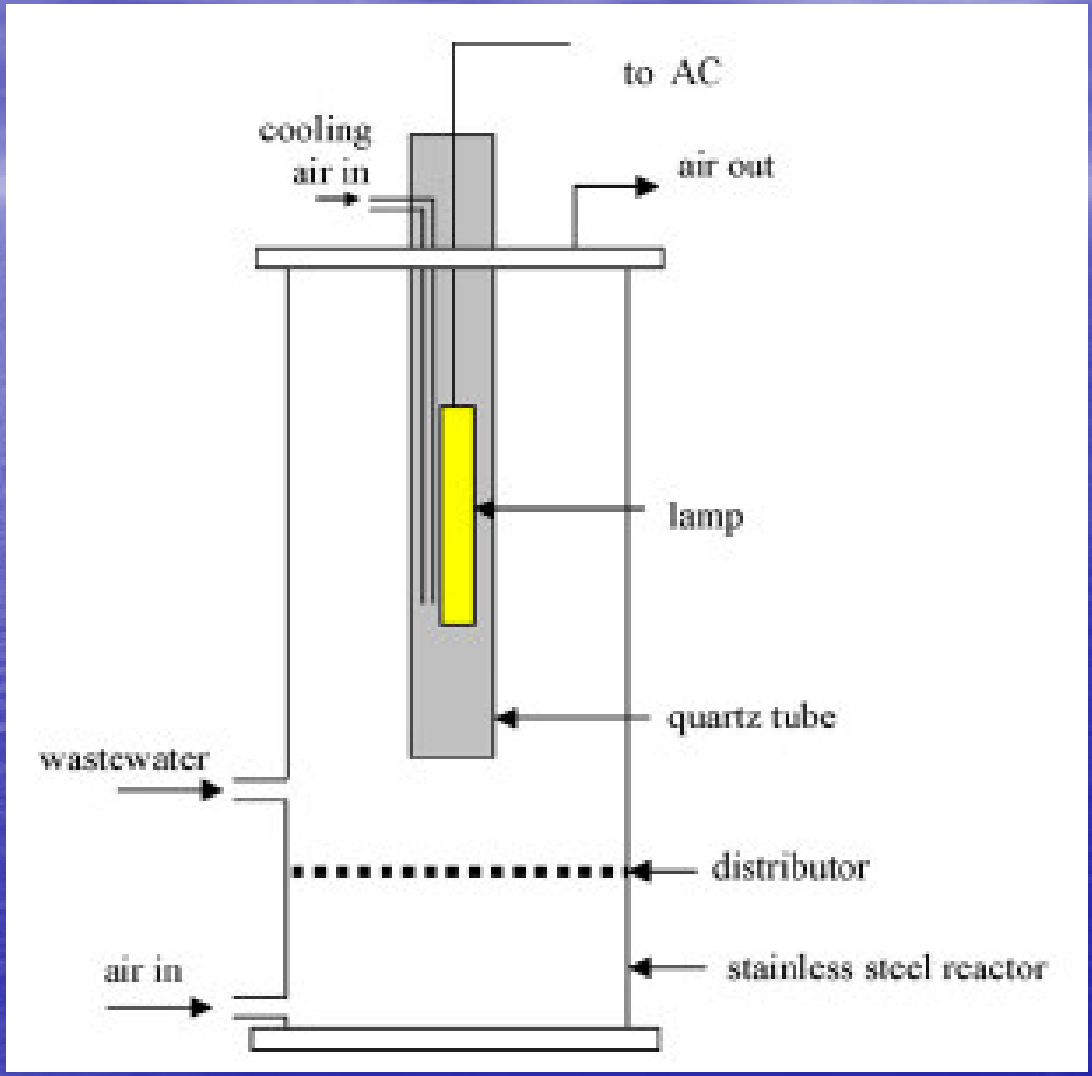
- odlična pigmentacijska svojstva
- visoka UV absorbcija
- visoka stabilnost
- navedena svojstva omogućuju njegovu različitu primjenu npr. fotokatalitička degradacija kemikalija u vodi i zraku
- koristi se u obliku suspenzije ili kao tanki film
- Degussa P-25, komercijalno dostupan, sastoji se od dvije kristalne forme TiO_2, korišten u mnogim istraživanjima fotokatalize

Fotokatalitički reaktori

- dva tipa: reaktor u kojemu je katalizator u obliku suspenzije i reaktor koji koristi katalizator u formi tankog filma

DIZAJN

- immersion well (“bunar za uranjanje”)
- flat wall (“ravan zid”)
- tubular photoreactor (“valjkasti” fotoreaktor)


to AC
cooling
air in
air out
lamp
quartz tube
wastewater
distributor
air in
stainless steel reactor

Primjena fotokatalize

- pročišćavanje zraka
- razgradnja hlapljivih organskih tvari (VOC) i kVOC
- uklanjanje huminske kiseline (HA) iz morske vode
- čišćenje otpadnih voda
- uklanjanje metala u tragovima (iz vode)
- uništavanje organskih spojeva
- uklanjanje anorganskih spojeva
- dezinfekcija vode
- razgradnja prirodnih organskih tvari

- PROČIŠĆAVANJE ZRAKA

  -razgradnja ugljikovodika koji se nalaze u zraku u zatvorenim prostorima

  -prozori, ogledala, unutrašnje zidne keramičke površine itd. Premažu se tankim filmom fotokatalitičkog TiO2

- RAZGRADNJA HLAPLJIVIH ORGANSKIH TVARI (VOC) i kVOC

  -pozornost usmjerena na obradu toksičnih ispusnih plinova prije emisija u okoliš

  -obećavajući rezultati u kontinuiranom UV-fotokatalitičkom reaktoru baziranom na TiO_2 gdje su uključeni i OH radikali

- UKLANJANJE HUMINSKE KISELINE (HA) IZ MORSKE VODE

  -morska voda – izvor vode za piće

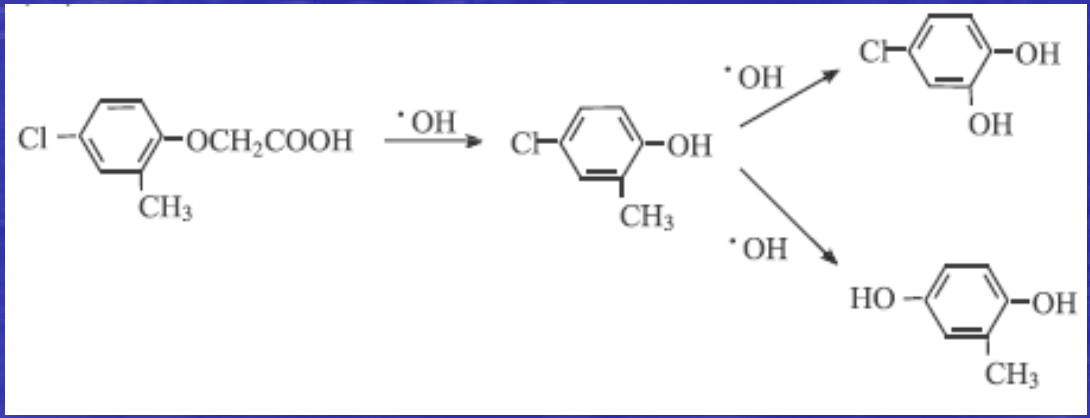
  -HA stvaraju velike probleme pri desalinizaciji

  -reagiraju s dezinfekcijskim sredstvima npr. s klorom te pritom nastaju mutageni spojevi

- ČIŠĆENJE OTPADNIH VODA

  -razgradnja teško razgradivih pesticida

-razgradnja pesticida fenoksioctene kiseline



- UKLANJANJE METALA U TRAGOVIMA

  -Hg, Cr, Pb i ostali metali iznimno opasni po zdravlje

  -nužno uklanjanje zbog zdravlja i kvalitete vode

  -primjena u zaštiti okoliša: uklanjaju se teški metali kao što su Hg, Cr, Pb, Cd, As, Ni, Cu

  -fotoreducirajuće svojstvo fotokatalize koristi se za "izvlačenje" skupih metala iz industrijskog otpada kao npr. zlato, platina i srebro

- UNIŠTAVANJE ORGANSKIH SPOJEVA

  -alkoholi, karboksilne kiseline, fenolni derivati ili klorirani aromatski spojevi razgrađuju se u bezopasne produkte poput ugljik-dioksida, vode i jednostavnih mineralnih kiselina

-voda kontaminirana uljem može se tretirati fotokatalizom

-herbicidi i pesticidi koji mogu zagaditi vodu (DDT, s-triazin herbicidi, 2,4,5-triklorofenoksiacetilna kiselina) također se mogu mineralizirati

- UKLANJANJE ANORGANSKIH SPOJEVA

-bromati, klorati, dušikovi oksidi, azidi, paladijevi i rodijevi spojevi, sumporovi spojevi

-metalne soli $AgNO_3$, HgCl i organometalni spojevi (npr. CH_3HgCl) mogu se ukloniti iz vode, također i cijanid, tiocijanat, amonijak, nitrati i nitriti

- DEZINFEKCIJA VODE

  -fotokataliza može se primjeniti u uništavanju bakterija i virusa

  -u porastu cvjetanje uzrokovano algama u slatkim vodama

- RAZGRADNJA PRIRODNIH ORGANSKIH TVARI

  -humusne tvari općenito karakterizirane kao žuto-smeđe boje s velikom molekularnom masom

  -znatno utječu na ponašanje nekih zagađivača u okolišu

Zaključak

Fotokataliza ima veliki potencijal pri obradi vode. Može se primjeniti u razgradnji organskih i anorganskih spojeva, pri uklanjanju metala u tragovima i kod uništavanja virusa i bakterija. Također se može koristiti kod razgradnje prirodne organske tvari (humusne tvari), koja ima mnoge utjecaje na industriju i okoliš. Prednost ove metode je da ne ostavlja toksične nusprodukte.

- LITERATURA

M. JUKIĆ et al.: Dominantni trendovi “zelene” kemije, Kem. Ind. 54 (2005)

RADWAN A. AL-RASHEED: Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview (2005)

B. R. EGGINS, F. L. PALMER I J. A. BYRNE: Photcatalytic treatment of humic substances in drinking water (1996)

T. E. AGUSTINA, H. M. ANG, V. K. PAREEK: Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor (2006)